

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-027635

(43)Date of publication of application : 30.01.1989

(51)Int.Cl.

B01J 13/00

(21)Application number : 62-182880

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 22.07.1987

(72)Inventor : WATABE YOSHITANE
SUZUKI KEITARO
FUJII YASUHIRO
SUZUKI MUTSUKO

(54) PREPARATION OF TIN OXIDE SOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a stable high-concentration tin oxide sol with water as the disperse medium by adding hydrogen peroxide solution and metallic tin to an aqueous solution of hydrochloric acid or oxalic acid, while the molar ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ is being kept in the range of 2W3, and allowing them to react.

CONSTITUTION: Hydrogen peroxide solution and metallic tin are added to an aqueous solution of hydrochloric acid or oxalic acid, while the molar ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ is being kept in the range of 2W3, and reaction is allowed to proceed, thereby preparing an acidic tin oxide sol. Further, to this acidic tin oxide sol is added ammonia or an organic base to neutralize the sol, thereby forming a gel of tin oxide. Thereafter, this gel is separated and washed to obtain a wet cake. This wet cake is then deflocculated with ammonia or an organic base, thereby preparing a tin oxide sol having a pH of 7 or more. It is preferable that the first addition be made such that the concentration of tin oxide in the aqueous hydrochloric acid solution is less than 15wt.%.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-27635

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月30日

B 01 J 13/00

C-8317-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 酸化スズゾルの製造方法

⑮ 特 願 昭62-182880

⑯ 出 願 昭62(1987)7月22日

⑰ 発 明 者	渡 部	淑 胤	千葉県船橋市坪井町722番地1	日産化学工業株式会社中央研究所内
⑰ 発 明 者	鈴 木	啓 太 郎	千葉県船橋市坪井町722番地1	日産化学工業株式会社中央研究所内
⑰ 発 明 者	藤 井	康 博	千葉県船橋市坪井町722番地1	日産化学工業株式会社中央研究所内
⑰ 発 明 者	鈴 木	睦 子	千葉県船橋市坪井町722番地1	日産化学工業株式会社中央研究所内
⑰ 出 願 人	日産化学工業株式会社		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1	

明 細 書

1. 発明の名称

酸化スズゾルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 塩酸あるいは砒酸の水溶液に過酸化水素水と金属スズを H_2O_2/Sn モル比が2~3の範囲に保ちながら添加して反応させることを特徴とする酸性の酸化スズゾルの製造方法。

(2) 塩酸水溶液中の酸化スズ濃度が15重量%未満になるように添加して反応させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸性の酸化スズゾルの製造方法。

(3) 塩酸水溶液中の酸化スズ濃度が15重量%未満になるように添加して反応させ、得られたゾルを濃縮しコロイドの凝集体を生成させ、次いで該凝集体を分離し、水で解膠することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸性の酸化スズゾルの製造方法。

(4) 塩酸水溶液中の酸化スズ濃度が15~40重量%になるように添加して反応させ、酸化スズ

のコロイドの凝集体を生成させ、次いで該凝集体を分離し、水で解膠することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸性の酸化スズゾルの製造方法。

(5) 砒酸水溶液中の酸化スズ濃度が40重量%以下になるように添加して反応させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸性の酸化スズゾルの製造方法。

(6) 塩酸あるいは砒酸の水溶液に過酸化水素水と金属スズを H_2O_2/Sn モル比が2~3の範囲に保ちながら添加して反応させ、酸性の酸化スズゾルを得、該ゾルにアンモニアあるいは有機塩基を加え中和して酸化スズのゲルを生成させ、該ゲルを分離、洗浄して得られたウェットケーキをアンモニアあるいは有機塩基で解膠することを特徴とするpH7以上の酸化スズゾルの製造方法。

(7) 塩酸水溶液中の酸化スズ濃度が15重量%未満になるように添加して反応させることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のpH7以上の酸化スズゾルの製造方法。

特開昭64-27635(2)

(8) 塩酸水溶液中の酸化スズ濃度が15重量%未満になるように添加して反応させ、得られたゾルを濃縮しコロイドの凝集体を生成させ、次いで該凝集体を分離し、水で解膠することを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のpH7以上の酸化スズゾルの製造方法。

(9) 塩酸水溶液中の酸化スズ濃度が15~40重量%になるように添加して反応させ、酸化スズのコロイドの凝集体を生成させ、次いで該凝集体を分離し、水で解膠することを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のpH7以上の酸化スズゾルの製造方法。

(10) 硝酸水溶液中の酸化スズ濃度が40重量%以下になるように添加して反応させることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のpH7以上の酸化スズゾルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は酸化スズ(SnO_2)ゾルの製造方法に関する。更に詳しくは高濃度で安定な水を分散媒

とする酸性或いはpH7以上の酸化スズゾルの製造方法に関する。

酸化スズはエレクトロセラミックス用原料、顔料の原料、難燃助剤、透明導電フィラー、帯電防止剤等として広く利用されている。近年、電子・電気産業の著しい発展に伴い無機材料に関する要望は非常に増大しており、酸化スズも導電性等の性質を付与することができるため、特に、酸化スズ粉末、酸化スズゾルに対する期待が多くなっている。酸化スズゾルは前記の種々の分野で利用され、今後更にその利用範囲は広がっていくと思われる。例えば、酸化スズゾルは、センサー用酸化スズ粉の結合剤、エレクトロセラミックス用としてのスズ-アンチモン系透明導電膜および透明導電酸化物等の微粉末の原料として利用できる。

また、酸化スズゾルは陶磁器顔料の原料用、例えばバナジウムスズ黄、クロムスズピンク、スズアンチモン青等に利用できる。また、ハロゲン含有ビニル樹脂やモダクリル樹脂等の難燃助剤として利用できる。更にまた、樹脂エマルジョンの

改質剤、プラスチック、フィルム、改質剤、繊維、紙、プラスチックの帯電防止剤、ガラス、セラミックスの表面処理剤、プラスチックレンズ、フィルム、プラスチック成形品のハードコート剤用マイクロフィラー、石油精製におけるクラッキング触媒の劣化防止、アルカリイオンの吸着剤、触媒および触媒担体あるいは触媒用の結合剤、エアフィルター等の特殊な無機繊維成形品等の結合剤、金属、セラミックスの封孔処理剤等の広い範囲で利用できる。

(従来の技術)

酸化スズゾルの製造法については多くの提案がなされている。例えば、ワイザー著のインオーガニックコロイドケミストリー第2巻240頁(1938年)(Weiser: Inorganic Colloidal Chemistry Vol. II, 240(1938).)には塩化第2スズの希薄溶液を加水分解して生成した酸化スズをよく洗浄し、これに少量のアンモニアを加えることにより負に帯電したアルカリ性酸化スズゾルが得られることが記載されている。また、これには塩

化第2スズとアルカリまたはスズ酸ナトリウムと塩酸の反応により室温で得られたフレッシュな酸化スズゾルは塩酸、硫酸等の鉱酸により容易に解膠して正に帯電した酸性の酸化スズゾルが得られることが記載されている。米国特許3888788号には Sn^{4+} の可溶性塩(例えば SnCl_4)の水溶液からアニオン交換樹脂を用いて Sn/Cl 比が0.5~5になるようにpHを1.5以下に保ちながらアニオンを除去する方法が提案されている。この方法ではアニオンの除去量が多くなり、イオン交換は低濃度で行わなければならないことから経済的でないし、表面活性が大きいことから高濃度ゾルを得ることは困難である。特開昭56-82504号には塩化第2スズの希薄水溶液(SnCl_4 , 1.8%程度)を90℃、2時間加熱して生成した白色沈澱を遠心口過機にて口過洗浄して、得られたケーキを水分散し、これにアンモニアを加えて加熱することを提案している。この方法では SnCl_4 の濃度が低いため生産効率が悪く、洗浄時に酸が残存しているために一部解膠し、洗

特開昭64-27635(3)

浄が困難となる欠点を有している。上記のように酸化スズゾルの製造は古くから検討されている。

(発明が解決しようとする問題点)

上述したように、いまだに高濃度で安定な酸化スズゾルを効率よく、経済的に製造する方法は見出されていない。

金属スズは硝酸に容易に溶解し、加水分解して酸化スズになることが知られており、この方法により酸化スズの粉末が製造されている。本発明者等は金属錫が酸化剤と共存させることにより酸に溶解することに注目し、鋭意研究の結果、塩酸あるいは蔭酸を用いることにより、高濃度で安定な酸化スズゾルが得られること見出し、本発明を完成するに至った。

酸としては硫酸でも使用できるが反応速度が遅く好ましくない。硝酸ではゾルに似た酸化スズ分散液を得ることができるが酸化スズ表面に結合する硝酸が著しく減少するため完全なゾルを得ることはできない。

本発明の目的は高濃度で安定な酸化スズゾルを

を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

即ち、本発明は塩酸あるいは蔭酸の水溶液に過酸化水素水と金属スズを H_2O_2/Sn モル比が2～3になるように保ちながら添加し、反応させることを基本とする酸性或いはpH7以上の酸化スズゾルの製法に関する。

以下本発明をさらに詳細に説明する。本発明で使用する塩酸の水溶液中の酸濃度は、塩酸では3%以上、蔭酸の場合は5%以上が好ましい。酸濃度が低いと金属スズの溶解速度が遅いので好ましくない。

塩酸あるいは蔭酸の水溶液中での、過酸化水素水と金属スズの反応は50～100℃で行う。50℃未満では反応速度が小さすぎるために好ましくない。過酸化水素の分解反応は発熱反応のため反応時の温度コントロールには注意が必要で、必要に応じて冷却しなければならない。塩酸の場合は反応温度は75～95℃がより好ましい。塩酸での反応においては沸騰状態では酸化スズコロイ

ドの脱塩素が顕著になり、酸化スズコロイドが不安定となり沈降し、再びゾルには戻らないので反応温度は十分に注意が必要である。

本発明で使用する金属スズは金属インゴットも使用できるが、インゴットを溶融し噴霧凝固させて得たアトマイズスズ粉末、インゴットを旋盤、やすりなどにより、切削し製造したフレイク状の粉末などが好ましい。

塩酸あるいは蔭酸の水溶液中に過酸化水素と金属スズを H_2O_2/Sn モル比が2～3に保つように交互に少量ずつ断続的に添加するか、または連続的に添加することが好ましい。初めに全量の過酸化水素を酸性水溶液に加え、これに金属スズを加えると過酸化水素の大部分が反応の初期に分解してしまい過酸化水素の量が不足し、また過酸化水素の分解反応は発熱反応のため危険であり好ましくない。 H_2O_2/Sn モル比が3を越えても反応は可能であるが、生成する酸素ガスが多くなり、また製品中の過酸化水素量の残量が多くなるため好ましくない。

H_2O_2/Sn モル比が2未満では酸化不十分のため SnO が生成し、ゾルが青緑色となり、また SnO はゾルにならないため沈降するので好ましくない。

塩酸の水溶液中で過酸化水素水と金属スズを H_2O_2/Sn モル比が2～3になるように保ちながら添加し、反応させる際に、反応液中の SnO_2 濃度が約15重量%以上になると、ゾルとして安定に存在することが出来なくなり、弱く凝集して沈降する。

従って、反応液中の SnO_2 濃度が約15%未満だと、塩酸水溶液に過酸化水素水と金属スズを H_2O_2/Sn モル比が2～3に保って添加し反応させる工程だけで安定な酸性の酸化スズゾルが得られるが、 SnO_2 濃度が約15重量%以上だと酸化スズコロイドが凝集沈降する。しかし、凝集沈降した酸化スズコロイドの凝集体と塩酸および少量の塩化第2スズを含有する上澄液を分離し、分離した凝集体を水で解膠することにより SnO_2 濃度が15重量%以上の高濃度の安定な酸性の

特開昭64-27635(4)

酸化スズゾルが得られる。また、反応液中の SnO_2 濃度が15%未満と低い場合には、得られた酸化スズゾルを減圧濃縮等の方法により SnO_2 濃度を高めることで同様に酸化スズコロイドが凝集沈降するので、同様に分離、水での解膠により SnO_2 濃度が15重量%以上の高濃度で安定な酸性の酸化スズゾルを得ることもできる。

本発明においては凝集沈降した酸化スズコロイドの凝集体と塩酸および少量の塩化第2スズを含む上澄液を分離することにより、塩酸を除去し製品の酸化スズゾル中の Sn/Cl 当量比を高めることができ、高濃度の安定なゾルが得られるのである。

この上澄液の除去には傾斜法分離、吸引口過、加圧口過、遠心口過などの方法をとることが出来る。

砒酸の場合も塩酸と同様な機構で反応するが、以外にも SnO_2 濃度で40重量%の濃度になっても酸化スズコロイドの凝集体は沈降しないので、沈降している未反応の金属スズ等を分離するだけ

で安定な高濃度の酸化スズゾルを得ることが出来る。

本発明において製造可能な酸化スズゾルの濃度の上限は塩酸あるいは砒酸の水溶液のいずれの時も40重量%である。これを越えた濃度では未解膠物が沈降するとともに粘度が高くなるため攪拌が困難になる。砒酸の場合著しく粘度が高くなり、反応が出来なくなる。また塩酸の場合は製品ゾル中の Sn/Cl 当量比が大きくなる程高濃度で解膠できるが粘度が高くなる。 Sn/Cl 当量比が小さい方がゾルのチクソ性は大きくなり攪拌下の粘度も低下する。

本発明方法で製造した酸化スズゾル Sn/Cl 当量比は10以下であるが、本発明の酸化スズゾルを希釈後これを限外口過または陰イオン交換樹脂で脱アニオンすることにより Sn/Cl 当量比を更に上げることができる。 Cl はスズゾルの使用面で悪い影響をおよぼすので、出来るだけ少量にするのが好ましい。

過酸化水素はガスでも使用できるが水溶液で使

用したほうが安全であり好ましい。また過酸化水素の代わりに酸素ガスを用いることも可能であるが反応速度が遅く好ましくない。反応時間は反応温度、反応液中の原料濃度等の条件により異なるが、高温で長時間保持されると脱水、脱酸が起こりすぎて好ましくない。反応時間は20時間以内が好ましい。

酸化スズコロイド凝集体よりなる酸化スズのウェットケーキあるいはスラリーを解膠する際の温度は室温から100℃が可能である。温度が高い程解膠時間は短くなる。解膠濃度を低くするとほとんど瞬間的に解膠する。解膠温度と解膠濃度はゾルの性質に大きな影響を与えないが、高温で長時間は解膠を行うのは増粘してくるため好ましくない。

このようにして得た酸性の酸化スズゾルのpHは3以下であり、好ましくはpH2以下の方が安定である。室温で6ヶ月以上放置しても安定である。酸化スズゾル中の酸化スズのコロイドの1次粒子径は、反応温度、反応時間、 $\text{Sn}/\text{酸}$ の比で

異なるが概ね20nm以下である。塩酸反応により製造したものは概ね10nm以下である。

更に、本願発明は上記方法で得られた酸性の酸化スズゾルに塩基性化合物を加え中和した後、生成したスラリー状の酸化スズゲルを分離、洗浄し、得られたウェットケーキを塩基性化合物で解膠し、塩基性の酸化スズゾルを得ることが出来る。

本発明により製造した酸性の酸化スズゾルは Sn/Cl 当量比が SnCl_4 に比較すれば顕著に大きいことから SnCl_4 を中和するのに必要な塩基の量より少ない量で中和することが出来る。従って中和により生成する塩、例えば塩化アンモニウム、塩酸アミンのような塩の量が少ないために洗浄が容易となる。更に、本発明においては酸化スズコロイドの粒子径は中和によっても変化せず一定の粒子径の酸化スズコロイドが得られる。

尚、酸性の酸化スズゾルの中和の際に、アルカリ性にしてしまうと洗浄時解膠して洗浄ができなくなる。

本発明において使用できる塩基性化合物として

特開昭64-27635(5)

はアンモニアあるいは有機塩基例えばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノエタノールアミン、第4級アンモニウムハイドロオキサイド、グアニジンハイドロオキサイドなどを使用することが出来る。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのような塩基も使用可能であるが酸化スズはアルカリ金属と強く結合する性質をっており、またアルカリ金属の残存があるため用途面では好ましくない。

酸化スズゾルと塩基の中和により得られた酸化スズスラリーは吸引口過、加圧口過、遠心口過などの方法により分離、洗浄することが出来る。

分離、洗浄により得られた酸化スズウェットケーキを水に分散し、アンモニアあるいは有機塩基を加えて攪拌することによりウェットケーキは解膠し、pH7以上の酸化スズゾルが得られる。安定性の面から好ましいpH範囲は7～11である。

本発明において塩基性化合物による解膠時の温度は室温～150℃が可能であるが、室温～100℃が好ましい。解膠時間はゾルの性質に影響を

与えないので自由に選ぶことが出来る。アルカリ性の酸化スズゾルの SnO_2 濃度は最高40%付近まで製造可能である。これ以上では粘度が高くなりすぎるため好ましくない。

本発明方法により製造したpH7～11の酸化スズゾルは安定で、室温で6ヶ月以上放置しておいても沈降、ゲル化などの現象は認められなかった。

以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

35%塩酸(試薬)200gと水500gを3ℓのガラス製セパラブルフラスコにとりガラス製攪拌棒で攪拌しながらこれを70℃まで加温した後、冷却しながら35%過酸化水素水(試薬)680gと金属スズ粉末(山石金属社製 $\text{SnA}-200$ $\text{Sn}; 99.7\%$)300gを添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加ははじめに35%過酸化水素水30gを次いで金属スズを15g

を徐々に加え、反応が終了するのを待って(10～15分)過酸化水素水と金属スズの添加を繰り返す方法で行った。反応は発熱反応のため金属スズの添加により90～95℃になり反応が終了すると冷却のために65～70℃に低下した。従って反応温度は65～95℃であった。

過酸化水素と金属スズの比は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比は2.45であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は4.5時間であった。添加終了後、液温を85～87℃に保ちながら3時間熟成を行なった。尚、反応および熟成により水が蒸発するので適量の水の補充を行った。熟成終了後の液量は1600gであり液中の酸化スズ濃度は27重量%であった。反応時の Sn/Cl 当量比は1.49であった。

熟成終了後攪拌を止め冷却し、14時間静置した。静置により酸化スズコロイド凝集体は沈降し上澄み層と沈降層の2層に分離した。上澄み液は透明で殆どコロイド色を呈していなかった。

上澄み液を傾斜法にて除去した。上澄み液の重

量は600gであった。残った酸化スズコロイド凝集体スラリー1000gに水350gを添加し2時間攪拌することにより酸化スズコロイド凝集体は解膠し、酸化スズゾルとなった。

上澄み液中にスズは塩化スズまたはオキシ塩化スズとして存在しており、上澄み液中の酸化スズ換算量は8gであった。従って、この反応での酸化スズのロスは全体の1.9%であり非常に少なかった。

得られた酸化スズゾルは比重が1.434、pH0.10、粘度(攪拌直後)35c.p.、 SnO_2 32.8重量%、 HCl 3.37重量%、 SnO_2/Cl 当量比2.29であった。このゾルは淡黄色な透明性のあるゾルであった。ゾルはチクソ性を示し、1時間静置後の粘度は80c.p.であった。振るともとの粘度になる。ゾルの酸化スズコロイドの粒子径は電子顕微鏡では10 μm 以下で、比表面積(140 m^2/g)からの粒子径は6.2 μm であった。また、レーザー光散乱法粒子径は200 μm でありかなり大きなクラスターを形成し

特開昭64-27635(6)

ていた。尚、室温1年以上放置しても安定であった。

実施例2

35%塩酸(試薬)200gと水500gを3ℓのガラス製セパラブルフラスコにとりガラス製攪拌棒で攪拌しながらこれを70℃まで加温した後、冷却しながら35%過酸化水素水(試薬)920gと金属スズ粉末(山石金属社製 SnA-200)460gを用い実施例1と同様に添加した。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は6時間であった。添加終了後、液温を80～85℃に保ちながら3.5時間熟成を行なった。そして熟成終了後攪拌を止め冷却し、10時間静置した。静置により酸化スズコロイド凝集体は沈降し上澄み層と沈降層の2層に分離した。上澄み液は透明で殆どコロイド色を呈していなかった。

熟成終了後の液量は1980gであり液中の酸化スズ濃度は29.4重量%であった。反応時の SnO_2/Cl 当量比は2.0であった。

上澄み液を傾斜法にて除去した。上澄み液の重

冷却しながら35%過酸化水素水(試薬)440gと金属スズ粉末(山石金属社製 SnA-200)190gを添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は交互に行い35%過酸化水素水/金属スズ粉末の重量比が23/10になるように断続的に添加した。添加によした時間は2.5時間で反応温度は80～90℃になるようにコントロールをした。

過酸化水素と金属スズの比は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比は2.83であった。反応中に水の蒸発により液量が減少するため反応途中で適量の水を加えた。添加終了後反応を終了させるため80～85℃で2時間熟成を行った。熟成終了後強く攪拌しながら冷却した。得られた液は極少量の酸化スズの沈澱はあるものゝ透明性の高い淡黄色のゾルであった。

得られた酸化スズゾルの液量は2020gで、比重が1.154、 $\text{pH} < 1$ 、粘度6.0 c.p.、 SnO_2 11.9重量%、 Cl 3.4重量%、 SnO_2/Cl 当量比0.83であった。このゾルの酸化スズ

量は795gで、この上澄み液中に残った酸化スズ量は6gであった。残った酸化スズコロイド凝集体スラリー1185gに水730gを添加し3時間攪拌することにより酸化スズコロイド凝集体は解膠し、酸化スズゾルとなった。

得られた酸化スズゾル1915gで、比重が1.380、 $\text{pH} 0.40$ 、粘度(攪拌直後)110 c.p.、 SnO_2 30.6重量%、 HCl 2.37重量%、 SnO_2/HCl モル比3.04であった。このゾルはチクソ性が大で1時間後の粘度は3500 c.p.であった。このゾルの酸化スズコロイドの粒子径は電子顕微鏡では10mμ以下で、比表面積120m²/gからの粒子径は7.2mμであった。ゾルは透明性をおびた淡黄色を呈した。また、このゾルは室温で1年以上放置してもゲル化することなく安定であった。

実施例3

35%塩酸(試薬)200gと水1200gを3ℓのガラス製セパラブルフラスコにとりガラス棒で攪拌しながらこれを80℃まで加温した後、

コロイドの粒子径は電子顕微鏡では10mμ以下で、比表面積160m²/gからの粒子径は5.4mμであった。ゾルは室温で6ヶ月以上放置してもゲル化することなく安定であった。

実施例4

砒酸(試薬 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 200gを水1100gに溶解し、これをガラス製セパラブルフラスコにとりガラス棒で攪拌しながら100℃まで加温し、還流下に35%過酸化水素水(試薬)580gと金属スズ粉末(山石金属社製 SnA-200)300gを添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は交代に行い、金属スズは水に分散させて添加した。初めに35%過酸化水素水60gを次いで金属スズ30gを添加した。反応が終了するのを待って(5～10分)この操作を繰り返した。添加に要した時間は1.5時間で、添加終了後更に100℃で2時間加熱し反応を終了させた。過酸化水素と金属スズの比は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比は2.37であった。

得られた液は極少量の未反応スズの沈降が認め

特開昭64-27635(7)

られたので、冷却後、遠心口過法により未反応スズを除去した。得られた酸化スズゾルは非常に透明性が良好であった。この酸化スズゾルの収量は1435gで比重1.320、pH1.12、粘度40c.p., SnO_2 26.5%、硝酸9.9%、 SnO_2 / 硝酸モル比は1.6であった。得られたゾルはチクソ性を有するが塩酸水溶液を使用した時よりチクソ性は小さい。

ゾル中の酸化スズコロイド粒子径は電子顕微鏡では10~15 μm で球状の分散性のよい粒子であった。このゾルは放置によりやゝ増粘傾向を示したが、室温6ヶ月放置ではゲル化は認められず安定であった。

実施例5

実施例1で製造した酸化スズゾル(SnO_2 32.8%, Cl 3.37%) 2660gに水830gを加え SnO_2 濃度25.0%に希釈した後、攪拌しながら28%アンモニア水160gを加え中和した。アンモニア添加後1時間攪拌した。pHは7.2であった。得られた酸化スズスラリーを遠心

酸化水素水400gを添加した。過酸化水素水と金属スズの添加は冷却しながら行い、過酸化水素水40g、金属スズ24gを1回の添加量とし、添加後の反応時間を15~20分とした。この添加操作を繰り返した。反応時の温度は70~90℃であった。添加には3時間を要した。添加終了後、80℃で2時間熟成をした。反応中に水の蒸発により液量が減少するため反応途中で適量の水を加え、全液量を2100gとした。反応液中の SnO_2 は14.5重量%、硝酸10.0重量%、 Sn / HNO_3 モル比は0.6であった。

熟成終了後、攪拌を止め一晩静置した。上澄液は若干コロイド色を呈していた。上澄液を傾斜法にて分離し、沈降物(980g)に水220gを添加し SnO_2 濃度を25重量%とし、1時間攪拌をしたが一部解膠したのみで、大部分は沈降したままであった。更に水800gを加え全液量を2000gとし、2時間攪拌したところ酸化スズ沈降物はかなり解膠し、コロイド状の分散液が得られたが、静置により短時間でコロイド状に分散

口過し、約3000gの純水を用いて2回注水洗浄した。洗浄口液の電導度は1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であった。このウェットケーキの重量は1650gで SnO_2 濃度は52%であった。このウェットケーキに水5190gを加え、攪拌しながら28%アンモニア水22gを加え、1時間攪拌を行いアルカリ性の酸化スズゾルを得た。

得られたゾルは6862gで比重1.11、pH9.26、粘度50c.p., SnO_2 12.5重量%、 NH_3 0.12重量%、 Cl 0.05重量%であった。このゾルは透明性が高く、酸化スズコロイドの粒子径は6.2 μm で、分散性は良好であり、レーザー光散乱法粒子径は110 μm であった。このゾルはチクソ性は大きい室温で6ヶ月以上安定であった。

比較例1

60%硝酸350gをガラス製3ℓのセパラブルフラスコにとりこれに水1200gを加え、これを80℃に加温し、攪拌しながら金属スズ粉末(山石金属社製 $\text{SnA}-200$) 240gと過

した酸化スズ粒子が凝集して沈降してきた。得られたコロイド状分散液中の SnO_2 濃度は15.0重量%、硝酸3.5重量%、 Sn / HNO_3 モル比は1.8である。

比較例2

硝酸200gを3ℓのガラス製セパラブルフラスコにとりこれに水1100gを入れ100℃まで昇温した後、攪拌しながら35%過酸化水素水600gと金属スズ250gを $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Sn}$ 比は2.9になるように添加したが、過酸化水素の分解がおこるのみで金属スズの溶解は起こらず酸化スズゾルを得ることは出来なかった。

比較例3

35%塩酸200gと水1200gを3ℓのガラス製セパラブルフラスコにとりガラス棒にて攪拌しながらこれを80℃に昇温したた後、冷却しながら35%過酸化水素水280gと金属スズ粉末($\text{SnA}-200$) 190gを添加した。過酸化水素水と金属スズの添加は $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Sn}$ モル比が1.8になるように35% H_2O_2 水/ Sn メタル

特開昭64-27635(8)

重量比28／19で添加した。

反応液は過酸化水素不足のため緑色を呈し、未反応の金属スズがかなり残存した。反応終了後、静置し、上澄液を除去した後、水を加え攪拌したが一部分がゾルとなっただけであった。

特許出願人 日産化学工業株式会社